

УДК 66.091:648.181

Г.М. Прокоф'єва, Т.В. Сударушкіна,
К.А. Легенька**РОЗРОБКА ТЕХНІЧНИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ
ПОЛІФУНКЦІЙНОЇ ДІЇ****Вступ**

Одним із проблемних напрямків сучасної економіки є поліпшення використання природних ресурсів, сировини, палива, енергії та вирішення екологічних проблем. У виконанні цих завдань провідне місце належить підвищенню коефіцієнтів використання техніки, впровадженню безвідходних та маловідходних виробництв. Вирішення цих проблем з одночасною інтенсифікацією технологічних процесів, які забезпечують прискорений розвиток хімічної, газової, нафтопереробної, машинобудівної, суднобудівної та інших галузей промисловості, досягається також запобіганням утворенню відкладень на елементах компресорної техніки або впровадженням екологічно чистої технології очищення промислового обладнання від цих відкладень [1, 2].

Поява відкладень на внутрішніх елементах компресорів газотурбінних установок (ГТУ) призводить до втрати їх потужності, а отже, й до зростання енерговитрат та зменшення терміну служби обладнання через значне прискорення ерозійних і корозійних процесів.

При використанні замкненої системи промивки потрапляння до потоку аерозольних забруднень призводить до їх накопичення в розчині, сприяючи їх концентруванню в зоні експлуатації обладнання [3]. Тому виникає необхідність розробки ефективних технічних мийних засобів (ТМЗ) для очищення елементів компресорної техніки у виробництвах неорганічних речовин, що дасть змогу вирішити питання зниження питомих енерговитрат та собівартості промислових газів, а також мийної композиції (МК), яка спроможна зв'язувати радіоактивні інгредієнти відкладень із наступним їх виведенням із замкненої системи очищення.

Постановка задачі

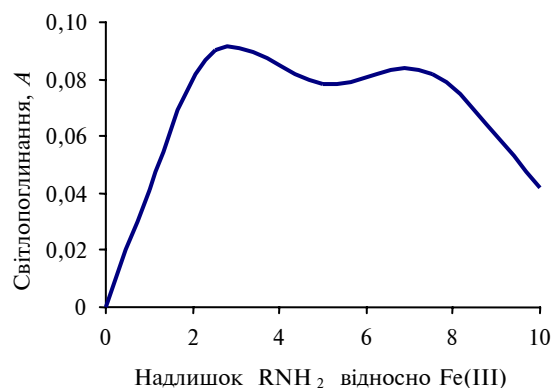
Метою даного дослідження є вивчення можливості розробки ефективного технічного мийного засобу на основі інгредієнта поліфунк-

ційної дії – триетилентетраміну (RNH_2), наявність в якого амідної групи може сприяти комплексоутвірним та корозійно захисним властивостям мийної композиції.

**Спектрофотометричне дослідження системи
залізо(III)–триетилентетрамін**

Для встановлення механізму взаємодії триетилентетраміну у складі синтетичного мийного засобу з катіонами відкладень була спектрофотометрично вивчена поведінка Fe(III) як переважного катіона забруднень за наявності триетилентетраміну у водному середовищі. Вимірювання оптичної густини проводилось в інтервалі довжин хвиль 225–320 нм при різних концентраціях RNH_2 . При цьому концентрація Fe(III) залишалась постійною і дорівнювала $1 \cdot 10^{-5} \%$, а вміст RNH_2 забезпечував його надлишок.

Графічне зображення одержаної залежності $A = f(\lambda)$ вказує на утворення сполук Fe(III) з RNH_2 , які характеризуються однією смугою світлопоглинання при $\lambda = 280$ нм в умовах малих надлишків RNH_2 . Слід зазначити, що збільшення концентрації ліганду веде до зміщення смуги світлопоглинання в довгохвильову область, що може свідчити про ступеневий характер взаємодії Fe(III) з RNH_2 . Вивчення залежності $A = f([\text{RNH}_2])$ при $\lambda = 280$ нм також підтверджує можливість ступеневого процесу взаємодії в досліджуваній системі: утворення комплексу простого складу при низьких концентраціях ліганду і більш складного в області високих концентрацій (рис. 1).

Рис. 1. Залежність світлопоглинання в системі $\text{Fe(III)}-\text{RNH}_2$

Вивчення графічної залежності $A = f([\text{RNH}_2])$ в ізомольних серіях $\text{Fe(III)}-\text{RNH}_2$ при двох довжинах хвиль (240 і 285 нм) та при концентраціях $\text{Fe(III)} = \text{RNH}_2 = 1 \cdot 10^{-5} \%$ чітко вказує на утворення комплексної сполу-

ки із співвідношенням $\text{Fe(III)}:\text{RNH}_2 = 1:1$ при $\lambda = 240$ нм. Залежність $A = f([\text{RNH}_2])$ при $\lambda = 285$ нм за менш чіткого вираження смуги світлопоглинання свідчить про утворення комплексної сполуки $\text{Fe(III)}:\text{RNH}_2 = 1:2$.

Математична обробка залежностей $A = f([\text{RNH}_2])$ за методом обмеженого логарифмування Бента і Френча [4] дала змогу по тангенсу кута нахилу залежності $\lg \frac{A}{A_0 - A} = f(\lg[\text{RNH}_2])$, що відповідає кількості координованих груп лігандів, встановити склад комплексних сполук заліза(III) з тетраетилентетраміном. Графічне зображення цієї залежності (рис. 2) свідчить про те, що при низьких концентраціях RNH_2 утворюється проста комплексна сполука із співвідношенням $[\text{Fe(III)}]:[\text{RNH}_2] = 1:1$. Подальше підвищення концентрації ліганду веде до утворення складнішої комплексної сполуки із співвідношенням $[\text{Fe(III)}]:[\text{RNH}_2] = 1:2$. Таким чином, результати математичної обробки залежності $A = f([\text{RNH}_2])$ добре корелюють із зміщенням смуг світлопоглинання залежності $A = f(\lambda)$.

На підставі отриманих даних процес комплексоутворення можна подати таким чином:

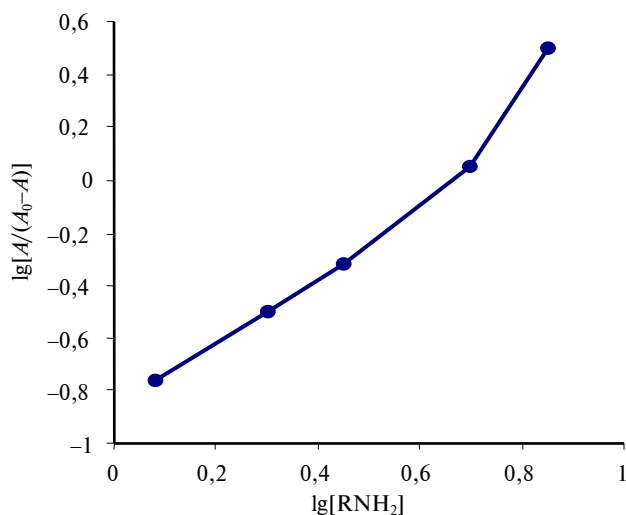
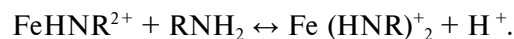
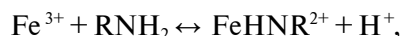


Рис. 2. Залежність $\lg \frac{A}{A_0 - A}$ від $\lg[\text{RNH}_2]$



Дані вимірювання світлопоглинання ряду розчинів із постійною концентрацією іонів Fe і зростаючою концентрацією триетилентетраміну були використані для розрахунку констант нестійкості комплексів:

$$K_1 = \frac{[\text{FeHNR}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{RNH}_2]} \quad \text{і} \quad K_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{HNR})_2^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{RNH}_2]^2}.$$

Концентрації не зв'язаного в комплекс Fe обчислювались за рівняннями реакцій утворення відповідно простої і складнішої сполук:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{заг}} - [\text{FeHNR}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{заг}} - \frac{A_1}{\varepsilon},$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{заг}} - [\text{FeHNR}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{заг}} - \frac{A_2}{\varepsilon},$$

де A — оптична густина для даного значення концентрації ліганду; ε — коефіцієнт екстинкції; $\varepsilon = \frac{A_{\text{max}}}{l}$; l — товщина шару розчину в кюветі ($l = 1$ см).

Під час розрахунку концентрацій вільного ліганду вводиться відповідна поправка, якою враховується дисоціація ліганду:

$$[\text{HNR}^-] = \left(c - 2 \frac{A}{\varepsilon} \right) \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K'} \right),$$

де c — загальна концентрація триетилентетраміну; K' — константа дисоціації RNH_2 .

Результати розрахунків (таблиця) свідчать про переважаюче утворення сполуки із співвідношенням метал : ліганд = 1:1.

Механізм процесу комплексоутворення в системі $\text{Fe(III)}-\text{RNH}_2$ підтверджується також результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень. Комплексні сполуки, що утворилися в системі $\text{Fe(III)}-\text{RNH}_2$, були синтезовані у твердому стані. Підтвердженням утворення комплексних сполук є зміщення смуги валентних коливань N-H ($\nu = 1250-1720$ cm^{-1}) для чистого ліганду (RNH_2) в довгохвильову область із збільшенням інтенсивності світлопропускання ($\nu = 1100-1200$ cm^{-1}).

Таблиця. Визначення числа координованих груп RNH_2

$[\text{RNH}_{2\text{вих}}]$	$[\text{Fe}^{3+}]^*$	$[\text{FeHNR}^{2+}]$	$[\text{RNH}_2]$	K_1	$[\text{RNH}_2]^2$	$[\text{Fe}(\text{HNR})_2^{2+}]$	K_2
$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5,02 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$5,06 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$4,84 \cdot 10^{-5}$
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,37 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$4,79 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^{-5}$
$2,84 \cdot 10^{-5}$	$3,65 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$4,03 \cdot 10^{-5}$
$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^{-5}$	$4,98 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$4,96 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-5}$

Порівняння спектра світлопропускання Fe(III) ($\nu = 1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) з утвореними комплексами свідчить про зменшення смуги світлопропускання Fe(III) ($\nu = 1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) і утворення більш вираженої смуги ($\nu = 1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) та менш інтенсивної смуги ($\nu = 960\text{--}1200\text{ см}^{-1}$).

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопічних досліджень підтверджують протікання комплексоутворення в системі Fe(III)–RNH₂.

Визначення корозійної активності водних розчинів триетилентетраміну

Основною характеристикою корозійнозачисних властивостей ТМЗ є швидкість корозії, вивчення якої в досліджуваних розчинах здійснювалось методами поляризаційного опору та поляризаційних кривих. З цієї метою було визначено вплив потенціалу на швидкість окремих катодних та анодних процесів на сталях марок Ст-3 і Ст-20. Швидкість корозії промивних розчинів вивчалась залежно від складу і природи антикорозійного інгредієнта, а також від його вмісту.

При вимірюванні швидкості корозії розчинів RNH₂ на електродах не спостерігалось слідів протікання корозійних процесів. Значення поляризаційного опору (R_p) для однопроцентного розчину RNH₂ становить $18,8 \cdot 10^3$ Ом, швидкість корозії – $6,67 \cdot 10^{-5}$ мм/рік, для 0,1 %-ного розчину – $17,9 \cdot 10^3$ Ом і $7,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік, відповідно, для 0,01 %-ного розчину –

$17,9 \cdot 10^3$ Ом і $7,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік та для 0,001 %-ного розчину – $3,7 \cdot 10^3$ Ом і $3,3 \cdot 10^{-4}$ мм/рік, відповідно. Швидкість корозії розчинів RNH₂ завдяки наявності в його складі аміногрупи та можливості протікання процесів комплексоутворення триетилентетраміну з іонами заліза(III) низька, про що свідчать результати спектрофотометричних досліджень залежностей світлопоглинання від довжини хвиль розчинів триетилентетраміну різної концентрації до і після визначення швидкості корозії (рис. 3).

Деяке збільшення оптичної густини розчину (див. рис. 3) свідчить про протікання в розчині корозійних процесів і перехід у розчин продуктів корозії. Зміщення смуги світлопоглинання розчину в більш довгохвильову область, а також відсутність у розчині осаду продуктів корозії вказує на зв'язування в комплекс іонів заліза (матеріалу електродів), що дає можливість зробити висновок про відсутність повторного відкладення забруднень на поверхні при протіканні процесу промивки. Таким чином, розчин триетилентетраміну з позитивним ефектом можна використовувати і як інгібітор корозії.

Результати дослідів покладено в основу розробки ефективної мийної композиції поліфункційної дії на основі триетилентетраміну, яка проявляє високу мийну здатність, низьку корозійну активність, не призводить до повторного забруднення на поверхні при протіканні процесу промивки і може бути використана в циклічних та періодичних системах промивки.

Проведені порівняльні випробування технологічних властивостей розробленої мийної композиції з низкою відомих ТМЗ – “Синвал” (Росія), “Rochem” (Швейцарія), “Castrol” (Великобританія) – показали перевагу ТМЗ з використанням триетилентетраміну.

Висновки

Різними фізико-хімічними методами досліджено взаємодію триетилентетраміну як інгредієнта ТМЗ з іонами заліза(III). Встановлено ступеневе комплексоутворення в системі Fe(III)–RNH₂ із співвідношенням Fe(III):RNH₂ = 1:1 і 1:2. У статті розраховано константи нестійкості простих і складних комплексних сполук, визначено корозійну активність водних розчинів триетилентетраміну від її вмісту, рекомендовано для промислових впроваджень $[RNH_2] = 1 \cdot 10^{-2} \%$, що забезпечує швидкість корозії $7,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік, а також введення до скла-

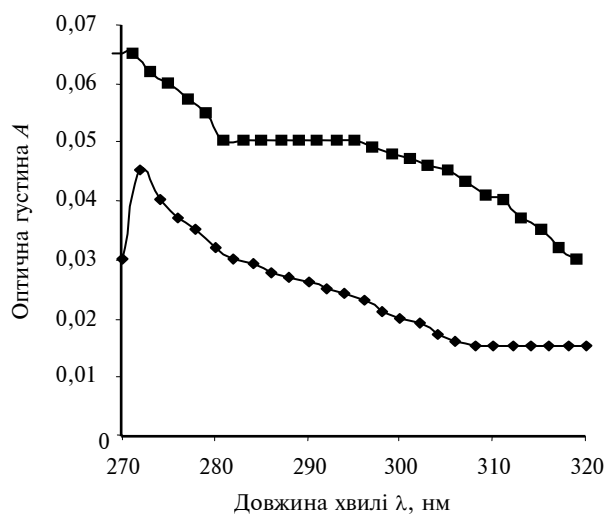


Рис. 3. Порівняння залежності світлопоглинання від довжини хвилі для розчину RNH₂ з концентрацією 0,01 % до і після визначення в ньому швидкості корозії: —◆—, —■— відповідно до і після визначення швидкості корозії

ду ТМЗ інгредієнта триетилентетраміну, що забезпечує комплексоутворюючі та антикорозійні властивості ТМЗ.

В подальшому буде вивчатися взаємодія триетилентетраміну з іншими компонентами забруднень внутрішніх елементів компресорів ГТУ.

Г.Н. Прокофьева, Т.В. Сударушкина,
К.А. Легенька

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ
СРЕДСТВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТ-
ВИЯ

Проведено исследование системы железо(III)–триэтиленetetрамин различными физико-химическими методами. Изучены комплексообразование и коррозионная активность в этой системе. Даны рекомендации по применению триэтиленetetрамина в технических моющих средствах.

G.M. Prokofyeva, T.V. Sudarushkina, K.A. Legenka

ON DEVELOPING THE TECHNICAL DETER-
GENTS OF MULTIFUNCTION ACTION

Utilizing various physical and chemical methods, we do the research of the system of Fe(III) – triethylenetetramine. We also deal with complexation and corrosivity at this system and give some recommendation on implementing the triethylene-tetramine in the technical detergents.

1. *Беляев В., Маркелов А.* Газотурбинные установки с энергетическим впрыском пара // Газотурбинные технологии. – 2002. – № 4. – С. 20–25.
2. *Богуслаев В.А., Жуков В.Б., Яценко В.К.* Прочность деталей ГТД. – 2-е изд., перераб. и доп. – Запорожье: Мотор Сич, 2003. – 528 с.
3. *Джонс М.Х., Массуди А.Р.* (University of Wales Swansea, V.K.). Решение проблемы анализов больших частиц износа // Первая междунар. конф. “Энерго-диагностика”: Сб. трудов. Том 1. – М., 1995. – С. 84.
4. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 608 с.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
28 квітня 2009 року